

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3644090 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 44 090.6  
㉑ Anmeldetag: 23. 12. 86  
㉒ Offenlegungstag: 7. 7. 88

⑤ Int. Cl. 4:  
**B01 D 53/34**

B 01 D 53/36  
A 62 D 3/00  
B 01 J 35/00  
B 01 J 19/08  
C 25 B 1/00  
// C01B 3/00

*Veröffentlichung*

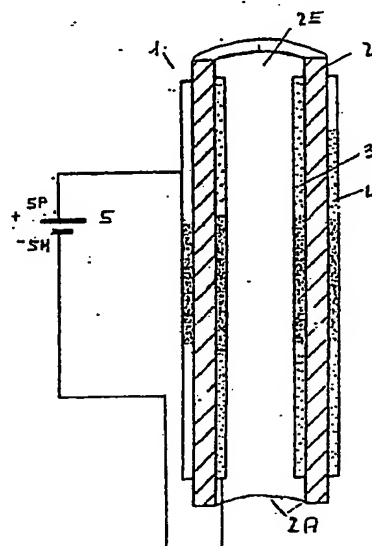
DE 3644090 A1

㉓ Anmelder:  
BBC Brown Boveri AG, 6800 Mannheim, DE

㉔ Erfinder:  
Schmidt, Conrad, Dipl.-Phys. Dr., 6901 Gaibarg, DE;  
Weddigen, Gert, Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg,  
DE; Rohr, Franz-Josef, Dr., 6941 Absteinach, DE

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Abgasen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Reinigen von  $\text{NO}_x$ -haltigen Abgasen aus Verbrennungsanlagen und Verbrennungsmotoren. Die in dem Abgas enthaltenen  $\text{NO}_x$ -Moleküle werden mit atomarem Wasserstoff unter Bildung von Stickstoff und Wasser zur Reaktion gebracht. Der atomare Wasserstoff wird durch Elektrolyse aus dem im Abgas enthaltenen Wasserdampf gebildet. Für die Durchführung des Verfahrens ist eine Vorrichtung (1) vorgesehen, die einen Festelektrolyten (2) aus Zirkoniumoxid aufweist. Der Festelektrolyt (2) ist zylinderförmig ausgebildet und weist auf seiner Innen- und Außenfläche jeweils eine Elektrode (3, 4) auf, wovon mindestens die mit dem zu reinigenden Abgas in Berührung kommende Elektrode (3) katalytische Eigenschaften aufweist. Die beiden Elektroden (3, 4) sind an eine Gleichspannungsquelle (5) angeschlossen, mit deren Hilfe zwischen den beiden Elektroden eine Spannung von größer 1,3 V ausgebildet wird.



DE 3644090 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von  $\text{NO}_x$ -haltigen Abgasen aus Verbrennungsanlagen und Verbrennungsmotoren, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\text{NO}_x$ -Moleküle mit freien und/oder adsorbierten Wasserstoffatomen unter Bildung von Stickstoff, Sauerstoff und Wasser zur Reaktion gebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der atomare Wasserstoff für die Reaktion mit den  $\text{NO}_x$ -Molekülen durch Elektrolyse aus dem Wasserdampf gewonnen wird, der in dem zu reinigenden Abgas mitgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Reaktion mit den  $\text{NO}_x$ -Molekülen erforderliche atomare Wasserstoff aus dem Abgas enthaltenen Wasserdampf und/oder dem dem Abgas zusätzlich beigemischten Wasserdampf gewonnen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung des Abgases bei einer Temperatur des Abgases zwischen 350 bis 700°C durchgeführt wird.
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, insbesondere nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch wenigstens einen flächig ausgebildeten Festelektrolyten, auf dessen Innen- und Außenfläche wenigstens je eine Elektrode (3, 4) vorgesehen ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens die mit dem zu reinigenden Abgas in Berührung kommende erste Elektrode (3) aus einem elektronenleitenden Werkstoff gefertigt ist, der gleichzeitig katalytische Eigenschaften aufweist.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die dem zu reinigenden Abgas ausgesetzte erste Elektrode (3) aus Platin, einer Paladium-Silber-Verbindung, Platin und/oder einem metallischen Mischoxid der Zusammensetzung  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}$ ) gebildet ist.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Elektrode (3) aus einem Material auf der Basis von Nickel, Kobalt, Nickel/Lanthan oder Kobalt/Lanthan gefertigt ist.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Elektrode (4) aus dem gleichen Material gefertigt ist wie die erste Elektrode (3).
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt (2) als Zylinder ausgebildet ist.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Reinigen von Abgasen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 sowie auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Ein solches Verfahren zur Reinigung von Abgasen, insbesondere zur Beseitigung des  $\text{NO}_x$ -Anteils kann bei allen Abgasen verwendet werden, gleichgültig, ob sie von einer Verbrennungsmaschine oder einer Verbrennungsanlage ausgeschieden werden. Unabhängig hiervon ist auch, welche Verbrennungsstoffe diesen Einrichtungen zugeführt werden.

Aus der Informationsschrift "Staub — Reinhaltung der Luft", Band 40 (1980) Nr. 4, Seiten 139 und ff. ist ein Naßverfahren zur  $\text{NO}_x$ -Beseitigung beschrieben. In einem relativ aufwendigen ersten Verfahrensschritt wird  $\text{NO}$  mit Ozon oder einer alkalischen Permanganatlösung autoxydiert. Nach dem Absorbieren liegen hauptsächlich höhere Oxidationsstufen vor. Es schließen sich die Regeneration der Waschflüssigkeit und der Abwasserbehandlung an. Ein solches Verfahren ist vorwiegend zur Reinigung von Abgasen aus Salpetersäure-Anlagen konzipiert. Aus der gleichen Druckschrift (1980) Nr. 7, Juli ist ein Trockenverfahren zur ausschließlichen  $\text{NO}_x$ -Beseitigung bekannt. Trockenverfahren zur  $\text{NO}_x$ -Beseitigung beruhen in der Regel auf der Reduktion des  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei als Reduktionsmittel insbesondere Ammoniak verwendet wird.

Ferner ist ein Verfahren zur Reinigung von Abgasen bekannt, das unter Verwendung von Elektronenstrahlen durchgeführt wird. Hierbei werden Rauchgaskomponenten ionisiert und/oder dissoziiert.

Von Nachteil ist bei diesen Verfahren, daß sie alle sehr aufwendig sind, viel Energie verbrauchen, für ihre Durchführung toxisches  $\text{NH}_3$  Gas verwendet wird und Reaktionsprodukte gebildet werden, welche in einer Deponie gelagert werden müssen.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren aufzuzeigen, mit dem die Beseitigung von  $\text{NO}_x$  aus Abgasen einfach und kostengünstig möglich ist, sowie eine Vorrichtung zu schaffen, mit der dieses Verfahren durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist in Patentanspruch 4 offenbart.

Das erfindungsgemäße Verfahren nutzt die Tatsache aus, daß bei einer Temperatur des Abgases von 350 bis 700°C eine kinetisch nicht gehemmte Elektrolyse von Wasserdampf durchgeführt werden kann. Mit Hilfe von Elektroden, die katalytische Eigenschaften haben, wird der Wasserstoff entweder atomar oder molekular adsorbiert. Der bei der Elektrolyse gebildete atomare Wasserstoff, der teilweise frei bzw. adsorbiert ist, wird mit den zu beseitigenden  $\text{NO}_x$ -Molekülen zur Reaktion gebracht, wobei Stickstoff und Wasser gebildet wird. Durch die Verwendung von geeigneten Elektroden mit entsprechenden Katalysatoreigenschaften kann die Rekombination der H-Atome zu Molekülen verzögert und damit eine ausreichende Lebensdauer des atomaren Wasserstoffs für die Reaktion mit den  $\text{NO}_x$ -Molekülen gewährleistet werden. Für die Beseitigung der  $\text{NO}_x$ -Moleküle sind keine weiteren chemischen Hilfsstoffe erforderlich. Der notwendige Wasserstoff wird aus dem Wasserdampf gebildet, der in dem zu reinigenden Abgas enthalten ist. Falls die Menge des Wasserdampfes nicht ausreichen sollte, kann zusätzlich Wasserdampf zur Bildung von atomarem Wasserstoff zugeführt werden. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist darin zu sehen, daß dieses bei Atmosphärendruck durchgeführt werden kann. Für den Abbau der  $\text{NO}_x$ -Moleküle sind jeweils nur soviel Wasserstoffmoleküle erforderlich, wie  $\text{NO}_x$ -Moleküle beseitigt werden müssen, d. h. für die Umsetzung von 1000 ppm  $\text{NO}_x$ -Moleküle sind 1000 ppm  $\text{H}_2$ -Moleküle erforderlich.

Für die Durchführung des Verfahrens wird vorzugsweise ein Festelektrolyt verwendet, der zylinderförmig ausgebildet und aus Zirkoniumoxid hergestellt ist. Der Festelektrolyt ist auf seiner Innenfläche mit einer ersten Elektrode versehen, während auf seiner Außenfläche

eine zweite Elektrode angeordnet ist. Die beiden Elektroden werden vorzugsweise durch Beschichten der Innen- und Außenflächen des Festelektrolyten mit dem Elektrodenmaterial ausgebildet. Erfindungsgemäß wird für die Ausbildung der ersten Elektrode ein solches Material verwendet, das sowohl gut elektronenleitend ist, als auch katalytische Eigenschaften aufweist. Die erste Elektrode ist beispielsweise aus Platin oder einer Legierung aus Silber und Paladium gefertigt. Kostengünstigere Materialien für die Elektroden sind Mischoxide der Zusammensetzung:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_3$  und  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Diese Mischoxide können Zusätze von Platin aufweisen. Ferner kann als Elektrodenmaterial auch ein Werkstoff auf der Basis von Nickel, Kobalt oder Nickel und Lanthan bzw. Kobalt und Lanthan verwendet werden. Bei der Wahl des Elektrodenmaterials für die erste Elektrode muß in jedem Fall darauf geachtet werden, daß es auch katalytische Eigenschaften besitzt, insbesondere Wasserstoffatome adsorbiert. Die zweite auf der Außenfläche des Festelektrolyten angeordnete Elektrode kann aus den gleichen Materialien gefertigt werden. Die beiden mit dem Festelektrolyten verbundenen Elektroden werden an eine Gleichspannungsquelle angeschlossen. Erfindungsgemäß wird die auf der Innenseite des Festelektrolyten angeordnete erste Elektrode an den Minuspol und die außen angeordnete Elektrode an den Pluspol der Gleichspannungsquelle angeschlossen.

Weitere erfindungsgemäße Merkmale sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Vorrichtung, welche für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen ist, wird nachfolgend anhand einer Figur erläutert.

Die einzige zur Beschreibung gehörende Figur zeigt eine Vorrichtung 1 im Vertikalschnitt. Die Vorrichtung 1 wird im wesentlichen durch einen zylinderförmig ausgebildeten Festelektrolyten 2, zwei Elektroden 3 und 4 sowie eine Gleichspannungsquelle 5 gebildet. Der Festelektrolyt 2 ist zylinderförmig ausgebildet aus Zirkonumoxid gefertigt und an seinen beiden Enden offen. Über die erste Öffnung 2E wird das zu reinigende Gas in das Innere des Festelektrolyten 2 geleitet. Über die Öffnung 2A tritt das gereinigte Gas aus. Auf der Innenfläche des Festelektrolyten 2 ist die erste Elektrode 3 angeordnet. Die Abmessungen der Elektrode 3 sind so gewählt, daß die Innenfläche des Festelektrolyten 3 fast vollständig überdeckt wird. Zur Ausbildung der Elektrode 3 wird das für ihre Herstellung vorgesehene Material auf die Innenfläche des Festelektrolyten 2 aufgetragen, vorzugsweise aufgesprüht oder gesintert. Als Material für die Elektrode 3 eignet sich beispielsweise Platin, eine Silberpaladiumlegierung, Mischoxide aus  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_3$  oder  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  sowie Mischungen aus diesen Mischoxiden und Platin. Ein Material auf der Basis von Nickel, Kobalt oder Nickel/Lanthan bzw. Kobalt/Lanthan kann ebenfalls verwendet werden. Andere Materialien, die eine gute Elektronenleitfähigkeit besitzen und gleichzeitig die Eigenschaft eines Katalysators aufweisen, an dem Wasserstoffatome adsorbiert werden, können ebenfalls zur Ausbildung der Elektrode 3 verwendet werden. Eine zweite Elektrode 4 ist auf der Außenfläche des Festelektrolyten 2 angeordnet. Die Abmessungen der Elektrode 4 sind so gewählt, daß die Außenfläche des Festelektrolyten 2 fast vollständig von ihr überdeckt wird. Für die Herstellung der zweiten Elektrode 4 kann beispielsweise das gleiche Material verwendet werden, das auch zur Ausbildung der ersten Elektrode 3 benutzt wird. Zur Ausbildung der Elektrode 4 wird das hierfür vorgesehene Material vorzugsweise auf die Außenflä-

che des Festelektrolyten 2 aufgesprüht und/oder gesintert.

Die beiden Elektroden 3 und 4 sind an die Gleichspannungsquelle 5 angeschlossen. Um das erfindungsgemäße Verfahren durchführen zu können, wird die innere Elektrode 3 an den Minuspol 5M und die äußere Elektrode 4 an den Pluspol 5P der Gleichspannungsquelle 5 angeschlossen. Die Gleichspannungsquelle 5 ist so ausgebildet, daß zwischen den beiden Elektroden 3 und 4 eine Spannung  $U$  anliegt, die größer als 1,3 V ist. Enthält das zu reinigende Abgas (hier nicht dargestellt) Wasserdampf, so kommt es, wenn die beiden Elektroden 3 und 4 an die Spannungsquelle 5 angeschlossen sind, zu einer elektrolytischen Zersetzung dieses Wasserdampfes. Die sich bildenden Wasserstoffatome werden teilweise an der Oberfläche der Elektrode 3 adsorbiert. Der restliche Anteil bleibt als freier atomarer Wasserstoff im Gasstrom erhalten. Die mit dem zu reinigenden Abgas in den Festelektrolyten 2 einströmenden  $\text{NO}_x$ -Moleküle reagieren mit den freien und den adsorbierten Wasserstoffatomen unter Bildung von Stickstoff, Sauerstoff und Wasser. Die in der Figur dargestellte Vorrichtung weist einen Festelektrolyten 2 auf, der eine Gesamtlänge von 13,5 cm besitzt. Der Außendurchmesser des Festelektrolyten 2 beträgt 1 cm, sein Innendurchmesser etwa 0,8 cm. Die Elektroden 3 und 4 sind so ausgebildet, daß sie eine Oberfläche von etwa 30  $\text{cm}^2$  aufweisen. Die Länge der Elektroden 3 und 4 beträgt etwa 11 cm. Um eine optimale Elektrolyse des im Abgas enthaltenen Wassers zu erzielen, sollte der Gasstrom bei dieser Vorrichtung höchstens 0,5 bis 1 l/h betragen. Weist das über die Öffnung 2E einströmende Abgas 1000 ppm  $\text{NO}_x$ -Moleküle auf, so beträgt der Anteil der  $\text{NO}_x$ -Moleküle in dem aus der Öffnung 2A austretenden Gas nur noch 2000 ppm.

Nummer: 36 44 090  
Int. Cl. 4: B 01 D 53/34  
Anmeldetag: 23. Dezember 1986  
Offenlegungstag: 7. Juli 1988

3644090

